

SIMULATION NUMÉRIQUE DE LA CONDENSATION/ÉVAPORATION ET DE LA COAGULATION DES NANOPARTICULES.

M. Devilliers*(1)(2), C. Seigneur(1), E. Debry(2), K. Sartelet(1), B. Bessagnet(2), L.Rouïl(2)

(1) Centre d'Enseignement et de Recherche en Environnement Atmosphérique, Laboratoire commun
École des Ponts ParisTech /
EDF R&D, Université Paris-Est, 6-8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes Champs-sur-Marne 77455
Marne la Vallée Cedex 2.

(2) Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, Parc Technologique Alata - BP 2
60550 Verneuil-en-Halatte.

devillim@cerea.enpc.fr, Marion.DEVILLIERS@ineris.fr

TITLE

Numerical simulation of condensational growth, evaporation and coagulation of nanoparticles.

ABSTRACT

Aware of the risks related to nanoparticles (particles which present at least one dimension less than 100 nanometers), INERIS decided in 2009 to create a research program in order to develop a model that would be able to simulate the dynamic of nanoparticles in both confined and free atmospheres. The distinction with usual models is that we need to follow the evolution of the number of particles together with their the mass : in order to simulate the evolution of nanoparticles, the number is much more relevant. A comparative review of algorithms currently used in air quality models and new algorithms adapted to nanoparticles is presented. This first study addresses condensational growth, evaporation and coagulation. The model is to be integrated in chemistry-transport models (*CHIMERE*) and in CFD models (*code_Saturne EdF*).

RESUME

Conscient des risques liés aux nanoparticules (particules dont au moins une des dimensions est inférieure à 100 nanomètres), l'INERIS(1) a engagé en 2009 un programme de recherche en collaboration avec le CEREAs(2) afin de développer un modèle capable de simuler les transformations des nanoparticules dans les ambiances intérieures (espaces confinés) comme dans l'atmosphère. En effet, les nanoparticules sont notamment susceptibles de coaguler, de grossir par condensation, et de se déposer sur les parois; ce qui modifie leur granulométrie. Une des problématiques liée à la modélisation des nanoparticules est que leur nombre est déterminant devant leur masse, tout au contraire des particules étudiées jusqu'à présent (particules fines ou grossières dont une des dimensions est supérieure à 100 nanomètre). Différents schémas numériques ont été développés pour simuler la condensation/évaporation d'une population de particules, et un noyau de coagulation issu d'algorithmes usuels a été intégré. L'inter-comparaison de ces schémas met en évidence que certains sont plus adaptés que d'autres pour les nanoparticules. Les algorithmes qui sont appropriés pour toutes les tailles de particules sont présentés. A terme, ce modèle de dynamique des nanoparticules a vocation à être intégré dans des modèles de dispersion atmosphérique (*CHIMERE*) et des modèles CFD (*code_Saturne EdF*).

Contexte et problématique de la thèse

On désigne généralement par "nanoparticules" les particules dont au moins une des dimensions est inférieure à 100 nanomètres.

L'utilisation accrue des nanoparticules dans l'industrie et leur importance croissante dans les mesures de la qualité de l'air posent de nouvelles questions sur les risques pour la sécurité, la santé ([1]) et l'environnement, dans un contexte de connaissances scientifiques encore lacunaires. Dans ce contexte, l'INERIS souhaite aujourd'hui disposer d'un modèle d'aérosols capable de simuler la dynamique des nanoparticules, tant en atmosphère libre que dans l'air intérieur.

Il existe déjà des modèles de particules spécifiquement développés pour la pollution à l'échelle régionale en ce sens qu'ils reposent sur le suivi de la masse des particules. Or lorsqu'on s'intéresse aux particules de diamètre aérodynamique inférieur à 10 nanomètres, le nombre de particules est plus significatif que leur masse, comparée à celle des particules fines et grossières, dont la masse est principalement comprise entre 0,1 et 2,5 microns ($PM_{2,5}$, particules fines) et 2,5 et 10 microns (particules grossières). Actuellement, seules les $PM_{2,5}$ et les PM_{10} sont réglementées en atmosphère libre.

L'objectif de la thèse est de développer un modèle de particules capable de suivre aussi bien le nombre de particules que leur masse de façon précise ainsi qu'optimale en temps de calcul.

Dynamique des nanoparticules

Une population de particules est représentée mathématiquement par une distribution de concentration numérique suivant la taille des particules (granulométrie), que l'on note :

$m \rightarrow n(m, t)$ tel que $n(m, t) \times dm$ représente le nombre de particules par volume d'air dont la masse est comprise entre m et $m+dm$. Cette distribution évolue en fonction du temps selon l'équation suivante :

Équation 1 :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(m, t) = \underbrace{\theta(m \geq 2m_0) \frac{1}{2} \int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m-u) n(u, t) n(m-u, t) du}_{\text{gain de coagulation}} - \underbrace{n(m, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u) n(u, t) du}_{\text{perte par coagulation}} - \underbrace{\frac{\partial(I_0 n)}{\partial m}}_{\text{advection par c/e}} + \underbrace{\delta_{(m, m_0)} J_0(t)}_{\text{nucléation}}$$

La distribution de particules subit différents processus qui sont : la formation de nouvelles particules (nucléation), la coagulation, la condensation de gaz semi-volatils sur les particules et l'évaporation de la matière condensée des particules. Une équation similaire existe pour la distribution massique des particules. Ces processus ne dépendent pas explicitement de la position dans l'espace des particules, l'équation précédente représente la dynamique des particules en 0D. A cela s'ajoutent des processus de transport et de dépôts qui sont spécifiques au type de milieux étudiés : air intérieur (dépôts sur les parois, [2]) ou extérieur (advection et diffusion dans l'atmosphère[3], dépôts sur les surfaces).

Un des points importants est que, si ces processus sont aujourd'hui bien connus pour les grosses particules, il faut prendre en compte pour les nanoparticules certains phénomènes additionnels : l'effet Kelvin, les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques pour les particules chargées. La forme des particules est aussi à prendre en compte ; cependant, dans le cadre de cette étude, nous ne considérons que des particules sphériques.

En air intérieur, les sources principales d'émission de nanoparticules sont de nature organique ou métallique. En air extérieur, une des principales sources est le trafic routier, mais d'autres sources

existent (nucléation d'acide sulfurique et de particules organiques) ; les particules générées sont de composition chimique plus complexe.

Résolution de la condensation/évaporation

On a choisi de s'intéresser en premier lieu à la condensation/évaporation, car c'est le processus le plus compliqué numériquement, notamment du fait de l'effet Kelvin. Cet effet traduit le fait que la pression de vapeur saturante est plus importante pour une surface courbe que pour une surface plane.

La condensation/évaporation est un processus de transfert de masse entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Le transfert est modélisé par une variation du volume en fonction du temps, dV/dt , formulé de la façon suivante dans le cas de particules mono-composées :

Équation 2 :

$$\frac{dV}{dt} = 2\pi D f(K_n) d_p V_m \frac{(P_g - P_{sat}) E_k}{RT}$$

Où l'on a : d_p le diamètre de la particule ; $f(K_n)$ une correction, fonction du nombre de Knudsen, liée au régime (continu ou moléculaire libre) des particules ; D le coefficient de diffusion ; P_g la pression partielle du gaz se condensant ; P_{sat} la pression de vapeur saturante du gaz se condensant ; V_m , le volume d'une molécule ; R la constante des gaz parfaits ; T la température ; E_k l'effet Kelvin.

Schémas numériques

La résolution de l'équation se fait en procédant à une discrétisation du spectre de taille des aérosols en un certain nombre de « sections ». Il faut noter que les applications 3D n'autorisent qu'un nombre de sections restreint : quelques dizaines au maximum. Dans chaque section, on considère que toutes les particules ont le même diamètre, initialement le centre géométrique de la section. Ce diamètre est susceptible de croître par condensation ou de diminuer par évaporation. Pour conserver un diamètre moyen au centre de la section, il est nécessaire de redistribuer la masse et le nombre de chaque section après condensation/évaporation sur la grille des sections.

C'est ce procédé de répartition qui est l'objet de notre étude, nous avons cherché un algorithme capable de redistribuer aussi bien la masse que le nombre de particules de façon optimale ; c'est-à-dire en maintenant précision du calcul et en minimisant le temps de calcul. On distingue plusieurs schémas numériques pour la redistribution :

- le schéma *Euler-masse* pour la masse : la masse est redistribuée et le nombre est diagnostiqué (schéma actuel de nombreux modèles d'aérosols),
- le schéma *Euler-nombre* pour le nombre : le nombre est redistribué et la masse est diagnostiquée,
- le schéma *Euler-hybride* : utilise *Euler-masse* pour les particules grossières et *Euler-nombre* pour les nanoparticules (diamètre de coupure autour de 100 nm),
- le schéma *Euler-couple* : le nombre et la masse sont redistribués simultanément mais le diamètre n'est plus au centre de la section,
- le schéma *Moving-center* : le diamètre de chaque section évolue librement et le nombre et la masse sont intégralement redistribués dans la section où se trouve le diamètre à la fin de la simulation, puis le nouveau diamètre de la section est diagnostiqué à partir de la masse et du nombre contenus dans la section,

- le schéma *Full-moving* : on ne procède à aucune redistribution, ce schéma n'est pas praticable en 3D (car en 3D on ne peut transporter que sur une grille fixe) mais il nous sert de solution de référence en 0D en utilisant un grand nombre de sections.

Pour le schéma *Moving-Center*, on ne procède qu'à une seule répartition contrairement aux autres modèles (excepté le modèle *Full-moving*) pour lesquels une répartition a lieu à chaque pas de temps de l'algorithme.

Protocole de simulation

La problématique est de simuler à la fois le nombre et la masse des particules. Les simulations sont effectuées à partir de deux distributions initiales, la première issue de la pollution régionale ([4]), la seconde d'un moteur diesel ([5]). La seconde distribution est plus adaptée pour l'étude des nanoparticules (plus importantes en nombre) alors que la première distribution permet de valider notre étude pour des particules plus grosses.

On travaille avec des distributions initiales de particules données en masse (ou en volume ; les particules ayant ici une masse volumique supposée constante) et en nombre. On suppose dans cette étude que les particules sont mono-composées, et que le milieu est fermé. La pression initiale du gaz est de 10 ppb soit 1.013×10^{-3} Pa. La pression de vapeur saturante est de 6 ppb soit 6.1×10^{-4} Pa avec une température de 298 K. La condensation engendre une diminution de la pression du gaz dans le milieu alors que l'évaporation augmente celle-ci. La simulation s'arrête lorsque l'équilibre est atteint, c'est-à-dire lorsque la pression du gaz est suffisamment proche (par un critère que l'on choisi) de la pression de vapeur saturante du gaz se condensant.

Calcul de l'erreur

Différents schémas (fondés sur la masse et/ou le nombre ainsi que des schémas hybrides) ont été codés et comparés. On a choisi une discrétisation en 12 sections, ce qui reste raisonnable pour l'adaptation au 3D. Ici le schéma *Full-Moving*, avec une discrétisation de 500 sections, est notre solution de référence car une discrétisation comprenant 1000 sections nous donne des résultats similaires (i.e. la solution a convergée). On peut par exemple présenter les résultats pour le volume avec la première distribution de la condensation seule :

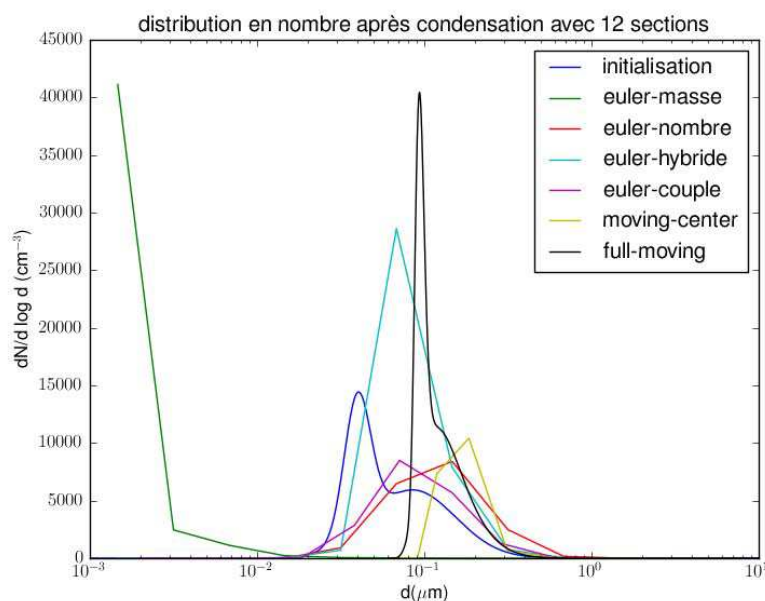


Figure 1 : résultats pour le nombre de la simulation de la condensation

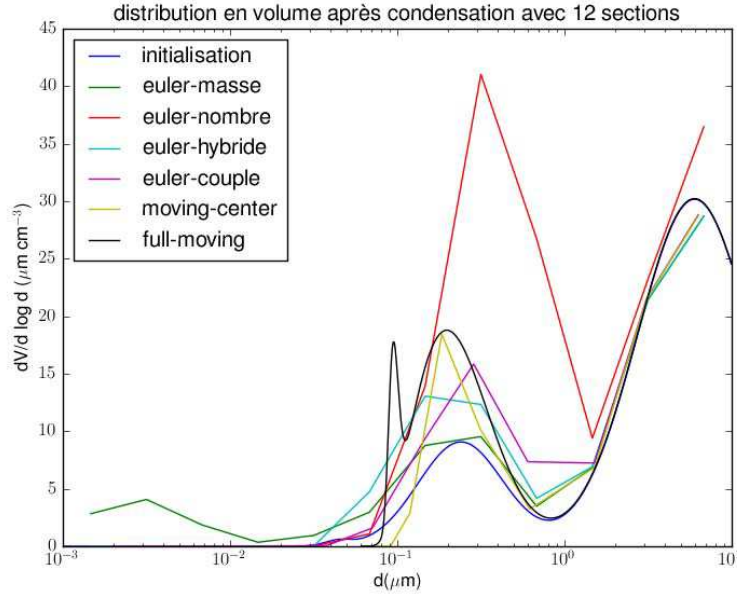


Figure 2 : résultats pour le volume de la simulation de la condensation

Comme on peut le constater, les schémas *Euler-Hybride*, *Moving-center* sont ceux qui donnent les meilleurs résultats. Pour ces résultats, l'effet Kelvin n'avait pas encore été pris en compte et que l'on traitait séparément la condensation et l'évaporation. Ces résultats avaient alors été confirmés par l'évaluation d'une erreur relative cumulée sur toutes les sections, calculée pour la masse et le nombre, en prenant toujours les résultats du schéma *Full-Moving* comme référence. La formulation de l'erreur pour le nombre est la suivante :

Équation 3 :

$$E_{Nb} = \left(\sum_{i=1}^{ns} |N_i - Nref_i| \right) \frac{1}{sumNref}$$

où ns est le nombre de sections ; N_i , la concentration en nombre de la section i du schéma étudié ; $Nref_i$, la concentration en nombre de la section i du schéma de référence; et $sumNref$, la somme sur toutes les sections de la concentration en nombre obtenue avec le schéma de référence

On procède de la même manière pour calculer l'erreur en masse. Des calculs similaires apportant les mêmes conclusions ont été effectués pour des schémas ayant intégré l'effet Kelvin, ce qui a permis de finaliser l'étude de la condensation/évaporation pour les nanoparticules.

L'intégration du processus de coagulation

On prend en compte la coagulation brownienne, due à l'agitation thermique du milieu. Dans l'approche sectionnelle, l'équation de coagulation s'écrit comme suit ([8]):

Équation 4 :

$$\frac{dQ_l(t)}{dt} = \sum_{i=1}^{L-1} \beta_{i,l-1}^a Q_i(t) Q_{l-1}(t) - \sum_{i=1}^L \beta_{i,l}^b Q_i(t) Q_l(t), \quad l = 1, \dots, L$$

où le premier terme représente la formation de nouvelles particules dans la section l par coagulation de particules provenant de sections inférieures, et le second terme la coagulation de particules de la section l avec d'autres particules afin de former des particules pour les sections supérieures. Les coefficients de coagulation sectionnels $\beta_{i,l-1}^a$ et $\beta_{i,l}^b$ sont calculés en intégrant le coefficient de coagulation $\beta(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ sur la section concernée. La coagulation est ainsi intégrée au processus de simulation de l'évolution d'une population de particules.

Conclusion

En conclusion, nous avons testé plusieurs schémas numériques pour la condensation/évaporation et la coagulation dans des conditions réalistes, les derniers calculs d'erreur confirment que le schéma *Euler-Hybride* permet de traiter convenablement le nombre et la masse. Les prochains travaux porteront sur les processus propres à des simulations 3D : la nucléation reposera sur les résultats de l'étude de Zhang et al. ([6] et [7]) et l'étude des dépôts s'appuiera sur la thèse de M. Nérissou ([2]).

[1] **Oberdörster et al. (2005)**. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles,

[2] **P. Nerisou (2009)**. Modelling aerosol transfer in a ventilated room.

[3] **B. Bessagnet et al. (2009)**. Regional modeling of carbonaceous aerosols over Europe—focus on secondary organic aerosol.

[4] **Zhang et al. (1999)**. Simulation of Aerosol Dynamics : a comparative review of algorithms used in air quality models.

[5] **D.B .Kittelson et. al (2006)**. On-road and laboratory evaluation of combustion aerosols.

[6] **Zhang et al. (2010)**. A Comparative study of nucleation parameterizations : 1. Examination and evaluation of the formulations.

[7] **Zhang et al. (2010)**. A Comparative study of nucleation parameterizations : 2. Three-dimensional models : application and evaluation.

[8] **Gelbard et al.(1980)**. Simulation of multicomponent aerosol dynamics.